

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-328994  
(43)Date of publication of application : 27.11.2001

(51)Int.Cl. C07F 9/6574  
B01J 27/138  
// C07B 61/00  
C08K 5/5313  
C08L101/00  
C09K 21/12

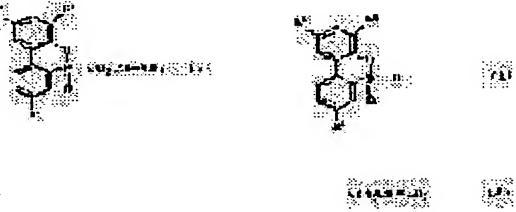
(21)Application number : 2000-148516 (71)Applicant : SANKO KK  
SAITO KASEIHIN KENKYUSHO:KK  
(22)Date of filing : 19.05.2000 (72)Inventor : ISHIBASHI TAKASHI  
TANEMURA TOMOYUKI  
IKEMOTO KENICHI  
SAITO TORANOSUKE

## (54) ORGANIC PHOSPHORUS COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an organic phosphorus compound, without having problems in safety, sanitation and environment and capable of obtaining a high quality compound in a high yield.

**SOLUTION:** This method for producing the organic phosphorus compound is provided by reacting an organic phosphorus compound shown by the general formula (2) with an allyl halide shown by the general formula (3) without a catalyst or in the presence of an acid catalyst to obtain the organic phosphorus compound shown by the general formula (1) (wherein, R1, R2 and R3 are the same or different and are each H, a lower alkyl, a cycloalkyl, an aryl or an aralkyl; and X is a halogen atom).



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

7/11

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-328994

(P2001-328994A)

(43)公開日 平成13年11月27日(2001.11.27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク* (参考)
C 07 F 9/6574		C 07 F 9/6574	A 4H028
B 01 J 27/138		B 01 J 27/138	X 4H039
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0 4H050
C 08 K 5/5313		C 08 K 5/5313	4J002
C 08 L 101/00	Z A B	C 08 L 101/00	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-148516(P2000-148516)

(22)出願日 平成12年5月19日(2000.5.19)

(71)出願人 391052574  
三光株式会社

福岡県久留米市通町8番地の16

(71)出願人 597128635  
有限会社齊藤化成品研究所  
大阪府茨木市山手台5丁目17番21号(72)発明者 石橋 孝  
大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 三光

株式会社工場製品事業本部研究所内

(74)代理人 100065385  
弁理士 山下 穂平

最終頁に続く

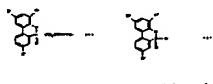
(54)【発明の名称】有機リン化合物及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 安全衛生や環境上の問題が殆どなく、高収率で高品質な化合物が得られる有機リン化合物の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 一般式(2)で示される有機リン化合物と一般式(3)で示されるハロゲン化アリル化合物とを無触媒又は酸性触媒の存在下において反応させ、一般式(1)で示される有機リン化合物を得る有機リン化合物の製造方法。

【化1】



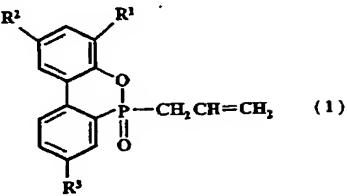
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は相異なって水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示す)

FP04-0105  
00WO-NC  
U4.7.-6  
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示されることを特徴とする有機リン化合物。

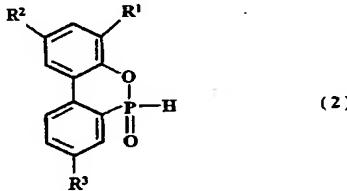
## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は相異なって水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す)

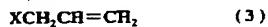
【請求項2】 一般式(2)で示される有機リン化合物と

## 【化2】



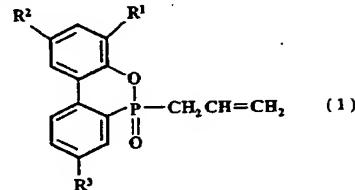
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は相異なって水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す) 一般式(3)で示されるハロゲン化アリル化合物と

## 【化3】



(式中、Xはハロゲン原子を示す) 無触媒又は酸性触媒の存在下において反応させ、一般式(1)で示される有機リン化合物を得ることを特徴とする有機リン化合物の製造方法。

## 【化4】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は相異なって水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又

はアラルキル基を示す)

【請求項3】 一般式(2)で示される有機リン化合物が、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドである請求項2に記載の有機リン化合物の製造方法。

【請求項4】 一般式(3)で示されるハロゲン化合物が臭化アリルである請求項2又は3に記載の有機リン化合物の製造方法。

【請求項5】 一般式(3)で示されるハロゲン化合物が塩化アリルである請求項2又は3に記載の有機リン化合物の製造方法。

【請求項6】 反応に触媒を使用する場合の酸性触媒が塩化亜鉛である請求項2～5のいずれかに記載の有機リン化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機リン化合物及びその製造方法に関し、詳しくは有機高分子化合物の難燃剤や安定化剤等の用途に用いられる新規な有機リン化合物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、高分子化合物、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂等の熱硬化性樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、PET樹脂、PBT樹脂及びPMMA樹脂等の熱可塑性樹脂を難燃化する方法として、難燃剤として、主に、有機ハロゲン化合物が使用されているが、これらハロゲンを含有する高分子化合物は、それらの使用目的を終えた後では、一般に焼却処理されている。

【0003】 しかしながら、有機ハロゲン化合物を含有する高分子化合物は、そのペレット成型、使用目的物成型の加熱溶融及び焼却の過程において、環境に悪影響を与える猛毒のダイオキシン類を発生することが知られている。

【0004】 また、近年このような事情から、有機ハロゲン化合物に代わる難燃剤として、有機リン化合物が数多く提案されているが、上記のような樹脂中に添加した場合、リン酸エステル等は加水分解し易く、電気的特性を劣化させ、また添加型の有機リン化合物は添加量によっては、ブリードアウトを起こす問題があり、使用できる量に限界がある。また、赤リンにいたっては、樹脂の使用目的を終えた場合に焼却処分の処理をされた場合、人体に有害なホスフィンを発生することが知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、難燃剤や安定化剤等に用いられる有機リン化合物を提供することにある。

【0006】 また、本発明の目的は、安全衛生や環境上の問題が殆どなく、高収率で高品質な化合物が得られる

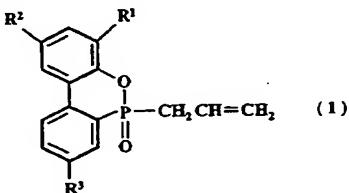
有機リン化合物の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、一般式(1)で示されることを特徴とする有機リン化合物が提供される。

【0008】

【化5】

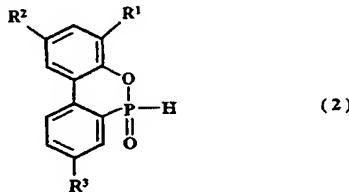


【0009】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は相異なって水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

【0010】また、本発明に従って、一般式(2)で示される有機リン化合物と

【0011】

【化6】

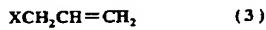


【0012】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は相異なって水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。)

【0013】一般式(3)で示されるハロゲン化アリル化合物とを

【0014】

【化7】



【0015】(式中、Xはハロゲン原子を示す。)

【0016】無触媒又は酸性触媒の存在下において反応させ、一般式(1)で示される有機リン化合物を得ることを特徴とする有機リン化合物の製造方法が提供される。

【0017】本発明におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びターシャリブチル等が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシリ基及び3-メチルシクロペンチル基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基及びナフチル基

等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基及びフェネチル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0019】本発明により製造される一般式(1)で示された有機リン化合物は、それ自体有機高分子化合物に配合して、基質の物理的・化学的性質の改質や改良、安定化及び難燃化に優れた性能を発揮するものであり、更に二重結合を有するため、種々の誘導体や重合体の原料として有用である。

【0020】本発明は、上記のような問題点を解決すべく、鋭意検討した結果、反応性を持つビニル基を附加させた有機リン化合物、及びその製造方法を提案するものである。

【0021】本発明に用いられる9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドは、一般的に二重結合を有する有機化合物とマイケル付加反応を起こし、その二重結合がなくなるものであるが、本発明に使用されるハロゲン化アリル化合物はハロゲン原子と二重結合を同時に有しており、反応条件をコントロールすることにより、優先的に目的とする脱ハロゲン化反応を起こすことができる。その結果、本発明における有機リン化合物は、分子内に二重結合を有しているので、ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、(メタ)アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等モノマーが二重結合を有する化合物においては、重合開始させる前に又は重合反応中に、本発明の化合物を加えることにより、高分子鎖の中に組み込むことができ、物性の低下を起こさず、目的とする難燃性や安定化剤として充分にその機能を与えることができる。また、そのような目的で添加した高分子化合物は、焼却処理されたとしても、上記の様なダイオキシン類又はホスフィンを全く発生しないことが判明している。

【0022】本発明において使用される一般式(2)で示される有機リン化合物の具体例としては、9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、8-メチル-9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、2,6,8-トリー-t-ブチル-9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド及び6,8-ジシクロヘキシル-9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等が挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0023】これらの化合物のなかでも、一般に入手のし易さから、9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドが好ましい。

【0024】本発明において使用される一般式(3)で示されるハロゲン化アリル化合物は、塩化アリル及び臭化アリル等を挙げることができるが、これらのみに限られるものではない。これらの化合物のなかでも、一般に、収率の点からは臭化アリル、入手のし易さから塩化アリルが有利である。

【0025】本発明において、酸性触媒を使用する場合は、塩化アルミニウム、塩化アンチモン、塩化鉄、塩化錫、塩化亜鉛、硫酸、塩酸、硝酸、磷酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、三弗化硼素、活性白土及び強酸性イオン交換樹脂等を挙げることができるが、これらに限られるものではない。また、上記の二種以上を混合しても使うことができる。

【0026】これらの化合物のなかでも、入手し易いや、価格の面から、一般に塩化アルミニウム又は塩化亜鉛が使用に適している。

【0027】その使用量は、反応操作や後処理に好ましい程度の量であるが、通常、原料量の0.1~100重量%、一般的に好ましい範囲は1~5重量%である。

【0028】本発明に使用される反応溶媒としては、それを用いても用いなくてもよく、用いる場合は、反応に不活性な溶媒が使用される。

【0029】不活性有機溶媒としては、ヘキサン、石油エーテル及びシクロヘキサン等の炭化水素化合物、四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化合物、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル及びジオキサン等のエーテル化合物、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチル-2-ピロリドン等の有機極性化合物を挙げることができる。好ましくは、ジメチルアセトアミド又は1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンであるが、これらに限られるものではない。

【0030】その使用量は、反応操作や後処理に好ましい程度の量であるが、通常、原料の0~10倍量、一般的に好ましい範囲は0.1~1.0倍量である。

【0031】反応温度は、原料化合物(媒体との混合物)の溶融点以上であればよく、0~300℃、好ましくは100~200℃である。

【0032】反応時間は、各種反応条件により異なるが、通常、反応開始後、約24~100時間で完結する。

【0033】反応終了後は、反応で生成したハロゲン化水素を中和処理をして、溶媒を用い溶解後、反応混合物を冷却し、目的物を晶析せしめて、ろ過、洗净後、乾燥させて、生成物である一般式(1)で示される有機リン化合物を得る。

#### 【0034】

【実施例】以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をよ

り詳細に説明する。

【0035】(実施例1) 温度計、環流冷却器、窒素吹き込み口及び攪拌機を付与した1リットル容の反応フラスコに9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド(商品名:HCA三光(株)製)471g(2.18モル)、臭化アリル527g(4.36モル)、塩化亜鉛1g及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン60gを仕込み、窒素気流中で昇温した。77℃で環流が始まり、臭化水素ガスが発生した。反応を続け、48時間後、反応温度は120℃となり、反応を終了した。

【0036】その後、同温度において、窒素ガスを反応液中に吹き込み、臭化水素を完全に追い出し、冷却し、室温になってからトルエン200gを加え、昇温し、溶解後、冷却し、結晶を析出させた。ろ過、乾燥すると、融点111℃の白色結晶452gが得られた。純度98.5%、収率81.0%(対HCA)であり、得られた生成物の元素分析結果を表1に示した。

#### 【0037】

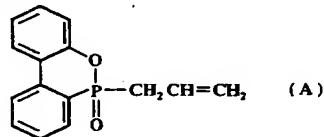
#### 【表1】

	実測値(%)	理論値(%)
炭素	69.9	70.8
水素	6.0	6.0
リン	12.0	12.1

【0038】IR、GC-MASSの分析の結果、この生成物は、構造式(A)で示される化合物であることが確認された。その赤外線吸収スペクトルを図1に示す。

#### 【0039】

#### 【化8】



【実施例2】臭化アリルに代わりに、塩化アリル33.5g(4.3モル)を使用した以外は、全て実施例1と同様の装置、同様の操作を行い、白色の生成物、構造式(A)の化合物415gが得られた。融点110.8℃、純度98.0%、収率74.5%であった。

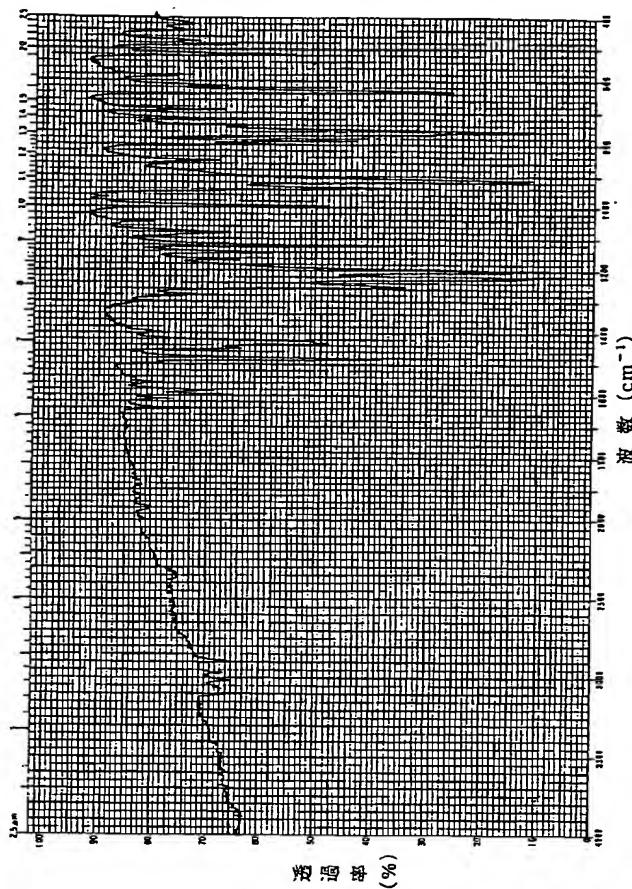
#### 【0040】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、目的化合物を安全衛生及び環境上の問題が殆どなく、高収率で高品質な化合物が得られる有機リン化合物の製造方法を提供することが可能となった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた化合物の赤外線吸収スペクトルグラムである。

【図1】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
C 09K 21/12

識別記号

F I  
C 09K 21/12

テマコト<sup>®</sup> (参考)

(72)発明者 種村 知之  
大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 三光  
株式会社工場製品事業本部研究所内

(72)発明者 池本 憲一  
大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 三光  
株式会社工場製品事業本部研究所内

(72)発明者 齊藤 寅之助  
大阪府茨木市山手台5丁目17番21号

Fターム(参考) 4H028 AA35  
4H039 CA22 CA90 CD10 CD20  
4H050 AA01 AA02 AB51 AB80 AB83  
BA07 BA36 BA90 WA12 WA26  
4J002 AA001 BC061 BG061 BN151  
CC031 CC101 CC181 CD001  
CF061 CF071 CF211 EW136  
FD036 FD136